

### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07085457 A

(43) Date of publication of application: 31.03.95

(51) Int. CI

G11B 5/712

C09D 5/23

G11B 5/702

H01F 1/11

// C01G 49/00

(21) Application number: 05227136

(22) Date of filing: 13.09.93

(71) Applicant:

SONY CORP

(72) Inventor:

**OKAMOTO KAZUHIRO** 

SASAKITARO

WATANABE HARUO WATANABE KATSUKO HIKUMA KOICHIRO

# (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce a specific resistance on the surface of a magnetic layer, while realizing high dispersibility in the magnetic layer.

CONSTITUTION: In a coating type magnetic recording medium, the cobalt- modified magnetic iron oxide is used as the magnetic powder which is a structural material of a magnetic layer and the surface of such cobalt-modified magnetic iron oxide is covered with at least a kind of molybdic acid, tungustic acid and stannic acid. Moreover, as the binding agent, a binder including polarity group is used. Thereby, a magnetic recording medium having good dropout characteristic and running characteristic can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

# (19)日本国特許庁 (JP)

# 四公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平7-85457

(43)公開日 平成7年(1995)3月31日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> |       | 識別記号         | 庁内整理番号    | FΙ        | 技術表示箇所                  |
|---------------------------|-------|--------------|-----------|-----------|-------------------------|
| G11B                      | 5/712 | •            | 8721 -5D  |           |                         |
| C09D                      | 5/23  | PQV          |           |           |                         |
| G11B                      | 5/702 |              | 8721 - 5D |           | ·                       |
| HOIF                      | 1/11  |              |           |           |                         |
|                           |       |              |           | H01F      | 1/ 11 L                 |
|                           |       |              | 審査請求      |           | 頁の数4 OL (全 24 頁) 最終頁に続く |
| (21)出願番号                  |       | 特願平5-227136  |           | (71)出願人   | 000002185               |
| ·                         |       |              |           |           | ソニー株式会社                 |
| (22)出顧日                   |       | 平成5年(1993)9/ | 引3日       |           | 東京都品川区北品川6丁目7番35号       |
|                           |       |              |           | : (72)発明者 | 岡本 和広                   |
|                           |       |              |           |           | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ    |
|                           |       |              |           |           | 一株式会社内                  |
|                           |       |              |           | (72)発明者   | ·<br>佐々木 太郎             |
|                           |       | •            |           |           | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ    |
| •                         |       |              |           |           | 一株式会社内                  |
|                           |       |              |           | (72)発明者   | 渡辺 春夫                   |
|                           |       |              |           |           | 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ    |
|                           |       |              |           |           | 一株式会社内                  |
|                           |       |              |           | (74)代理人   | 弁理士 小池 晃 (外2名)          |
|                           |       |              |           |           | 最終頁に続く                  |

# (54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

# (57)【要約】

【目的】 磁性層中の高分散性を確保しつつ、磁性層表 面の比抵抗の低減化を図る。

【構成】 塗布型の磁気記録媒体において、磁性層の構成材料である磁性粉末としてコパルト変成磁性酸化鉄粉末を用い、該コパルト変成磁性酸化鉄粉末の表面をモリプデン酸、タングステン酸、錫酸のうち少なくとも1種により被覆する。また、結合剤としては、極性基合有パインダーを使用する。

【効果】 良好なドロップアウト特性及び走行性を備えた磁気記録媒体を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基体上にコバルト変成磁性酸化鉄粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面がモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面がモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種と珪酸により被覆されていることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 非磁性基体上に磁性粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項4】 上記磁性粉末の表面がポリモリブデン - 酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種と珪酸及び/ 20 又はアルミニウム化合物により被覆されていることを特徴とする請求項3記載の磁気記録媒体。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、塗布型の磁気記録媒体 に関し、特に走行性、ドロップアウト特性の向上に関す る。

### [0002]

【従来の技術】磁性粉末や結合剤、分散剤、潤滑剤等を 有機溶剤に分散混練してなる磁性塗料を非磁性支持体上 30 に塗布することにより磁性層が形成されてなる、所謂塗 布型の磁気記録媒体においては、近年、より一層の高記 録密度化が要求されている。

【0003】このような要請から、磁性粉末としてコバルト変成磁性酸化鉄粉末を用いた磁気記録媒体が開発され、現在、オーディオ用、ビデオ用の各種フォーマットを始め、高密度フロッピーディスクあるいはバックアップ用データカートリッジなどコンピューター周辺機器等として広く利用されている。

【0004】このコバルト変成磁性酸化鉄粉末を用いた 40 磁気記録媒体においては、特性の向上を図るために、使用する磁性粉末の微細化及び該磁性粉末の高分散化が積極的に行われており、比表面積が50m²/gを越える材料が実用化されるに及んでいる。

#### [0005]

【発明が解決しようとすう課題】しかしながら、上述のように磁性粉末の高分散化が進められると、磁性層中で該磁性粉末が絶縁体有機物により被覆されていることと等しい状態となり、必然的に得られる磁気記録媒体の表面電気抵抗の増大及び静電的な帯電量の増加を招いてし 50

まう。この結果、走行性やドロップアウト特性が著しく 劣化するという問題が生じる。

【0006】そこで、本発明はこのような実情に鑑みて 提案されたものであって、電磁変換特性の向上を図りつ つ、走行性やドロップアウト特性に優れた磁気記録媒体 を提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の目的を達成せんものと鋭意研究の結果、磁性粉末の表面をモリブデン酸等により被覆することにより、磁性層の表面電気抵抗を著しく低減することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】即ち、本願の第1の発明は、非磁性基体上にコバルト変成磁性酸化鉄粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面がモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とするものである。

【0009】また、本願の第2の発明は、非磁性基体上に磁性粉末と結合剤とを主体とする磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種により被覆されており、且つ上記結合剤が極性官能基を含有する結合剤であることを特徴とするものである。

【0010】本発明の磁気記録媒体は、基本的に、非磁性支持体上に単数または複数の磁性層が積層形成されてなる構成を有するものである。上記非磁性支持体上の上記磁性層が設けられていない面(裏面)には、磁気記録媒体の走行性の向上や帯電防止および転写防止などを目的として、バックコート層が設けられてもよいし、又上記磁性層と上記非磁性支持体との間には、いわゆる下塗り層としての中間層が設けられても良い。

【0011】上記磁性層は、磁性粉末と結合剤とを主体 とする磁性材料を有機溶剤に分散混練してなる磁性塗料 を非磁性支持体上に塗布することにより形成される。

【0012】この磁性層の構成材料である磁性粉末として、第1の発明では、コバルト変成磁性酸化鉄粉末が好適である。

【0013】上記酸化鉄としては、ガンマ酸化鉄とマグネタイトならびにその中間状態の酸化鉄、化学式としてFeOx (1.5>x>1.33) で示されるものが使用可能である。

【0014】この酸化鉄において、上記xの値としては、1.35以上、1.40以下であることが望ましい。この値未満では、酸化安定性が悪く、磁気特性の経時劣化が顕著となる。また、上記値を越えると磁性体の飽和磁化量が低下すると共に、磁性体の電気抵抗が高まり好ましくない。

【0015】一方、本願の第2の発明においては、磁性

3

粉末として、例えば上述したコバルト変成磁性酸化鉄粉末、金属磁性粉末或いはバリウムフェライト微粒子粉末等がいずれも使用可能であるが、これらに限定されるものではなく、従来公知の磁性材料がいずれも使用可能である。

【0016】具体的に例示するならば、Fe、Co, Niなどの金属材料、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Al、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al、Fe-Ni-Si-Al-Mn、Fe-Mn-Zn、Fe-Ni-Zn、Co-Ni、Co-P、Fe-Co-Ni、Fe-Co-Ni-Cr、Fe-Co-Ni-P、Fe-Co-B、Fe-Co-Cr-B、Mn-Bi、Mn-Al, Fe-Co-V等の合金材料、或いは窒化鉄、炭化鉄等が挙げられる。

【0017】また、還元時の焼結防止または形状維持等の目的で添加されるAI、Si、P、Bなどの軽金属元素が適当量含有したとしても、本発明の効果を妨げるものではない。

【0018】更に、y-Fe2 O3, Fe3 O4, y-Fe2 O3 とFe3 O4 とのベルトライド化合物、Co 20 含有y-Fe2 O3、Co含有Fe3 O4、Coを含有するy-Fe2 O3 とFe3 O4 とのベルトライド化合物、CrO2 に1種又はそれ以上の金属元素、たとえばTe, Sb, Fe, Biなどを含有させた酸化物等もいずれも使用可能である。

【0019】これら磁性粉末は、それぞれ一種を用いることができるが、二種以上を併用することができる。

【0020】なお、本願の第1の発明では、上記コバルト変成磁性酸化鉄粉末と上述した従来公知の磁性粉末とを併用することも可能である。この場合、使用量は、総 30 磁性粉量の0.1 重量%~5.0 重量%の範囲内とされることが好ましい。この上限を越える場合は、本発明の目的とする効果が十分に得られない。

【0021】本発明に使用される磁性粉末は、その分布中心値としての保磁力の値が500~1000エルステッドであることが好ましく、より好ましくは600~900 エルスッテドとされる。保磁力が上記未満では短波長信号出力が低下し、逆に上記範囲を越えると長波長信号出力が低下する虞れがあり好ましくない。

【0022】また、上記磁性粉末の比表面積は、20~90 40 m²/gであることが好ましく、より好ましくは25~70 m²/gとされる。比表面積が上記範囲内であると、磁性粉末の形状の微粒子化に伴い、高密度記録化が可能となり、ノイズ特性の優れた磁気記録媒体を得ることができる。

【0023】更に、上記磁性粉末としては、長軸長が $0.05\sim0.50\,\mu$ m、軸比が $5\sim15$ であることが好ましい。長軸長が $0.05\,\mu$ m 未満であると、磁性塗料中の分散が困難となり、逆に $0.50\,\mu$ m を越えると、ノイズ特性が劣化する虞れがあり好ましくない。また、軸比が5 未満である

と、磁性粉末の配向性が低下し出力の低下となり、逆に 軸比が15を越えると、短波長信号出力が低下する虞れが あり好ましくない。

【0024】本願の第1の発明では、上記磁性粉末の表面がモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種(以下、モリブデン酸等と省略して記す。)、或いはモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種と珪酸(以下、モリブデン酸等と珪酸、と省略して記す。)により被覆される。

【0025】ここで、上記磁性粉末に対するモリブデン酸等の被覆量、或いはモリブデン酸等と珪酸の被覆量は、該磁性粉末の 0.3重量%~ 10.0 重量%が好ましく、より好ましくは0.8 重量%~ 5.0重量%とされる。上記被覆量がこの範囲より少ない場合は、磁性粉末の分散性が良好でないと同時に、得られる磁性層の表面比抵抗を十分に低減することができない。逆に、上記被覆量が上記範囲より多い場合は、磁性粉末の磁気特性が低下してしまう。

【0026】これらモリブデン酸等、或いはモリブデン酸等と珪酸による上記酸化鉄の表面被覆を行う際には、上記酸化鉄をコバルトで変性した後、硅酸、次いでモリブデン酸等を被着することが好ましい。ただし、上記手順に限定されるものではなく、磁性粉末の表面から内部への元素組成のプロファイルを見た場合、最外層にモリブデン酸等が最大に分布している状態が達成できれば良い

【0027】このようにモリブデン酸等、或いはモリブ デン酸等と珪酸により表面が被覆された磁性粉末を得る 手法としては、従来より公知の方法がいずれも使用可能 である。

【0028】本願の第2の発明では、上記磁性粉末の表面がポリモリブデン酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種(以下、ポリモリブデン酸等と省略して記す。)、或いはポリモリブデン酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種と珪酸及び/又はアルミニウム化合物(以下、ポリモリブデン酸等と珪酸等、と省略して記す。)により被覆される。

【0029】ここで、上記磁性粉末に対するポリモリブデン酸等の被覆量、或いはポリモリブデン酸等と珪酸等の被覆量は、該磁性粉末の0.3重量%~10.0重量%が好ましく、より好ましくは0.8重量%~5.0重量%とされる。上記被覆量がこの範囲より少ない場合は、磁性粉末の分散性が良好でないと同時に、得られる磁性層の表面比抵抗を十分に低減することができない。逆に、上記被覆量が上記範囲より多い場合は、磁性粉末の磁気特性が低下してしまう。

【0030】これらポリモリブデン酸等、或いはポリモリブデン酸等と珪酸等による上記磁性粉末の表面被覆を行う際には、磁性粉末として上記酸化鉄を使用した場 50 合、酸化鉄をコバルトで変性した後、硅酸等、次いでポ

リモリブデン酸等を被着することが好ましい。

【0031】また、磁性粉末として金属粉末を使用した場合では、メタル粉として還元する前の出発原料たるゲーサイトの段階で珪酸等の被着を行う方法が実用的であり、還元後、更にポリモリブデン酸等の被着を行うことが好ましい。

【0032】ただし、上記手順に限定されるものではなく、いずれの場合にしても磁性粉末の表面から内部への元素組成のプロファイルを見た場合に、最外層にポリモリブデン酸等が最大に分布している状態が達成できれば 10良い。

【0033】このようにポリモリブデン酸等、或いはポリモリブデン酸等と珪酸等により表面が被覆された磁性 粉末を得る手法としては、従来より公知の方法がいずれも使用可能である。

【0034】本発明の磁気記録媒体においては、磁性層の表面の比抵抗が小さいことが望ましく、具体的には1×10<sup>7</sup>~5×10<sup>8</sup> Ω/sqであることが好ましい。比抵抗がこの上限を越えると、ドロップアウトが生じる可能性がある。逆に、比抵抗が上記範囲よりも小さいと、カーボンブラックの磁性層含有量を多くしなければならず、電磁変換特性の低下をもたらす。

【0035】また、本発明において、上記磁性層に含有される結合剤としては、極性官能基を含有する化合物が使用される。この化合物の骨格の高分子樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が好ましい。

【0036】上記極性官能基としては、-SO3 M、-OSO3 M、-OSO3 M、-COOM、-(O=) P (OM1) (OM2) 等がある。ここで、式中Mは、水素原子、或いは 30 リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属である。また、M1 及びM2 は、それぞれ水素原子、或いはリチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属であり、M1 及びM2 は同一であっても異なっていてもよい。

【0037】また、これら極性官能基としては、-NR
1 R2 、-NR1 R2 R3 + X - の末端基を有する側鎖
型のもの、>NR1 R2 + X - の主鎖型のものがある。
ここにおいて、式中R1 , R2 , R3 は、水素原子ある
いは炭化水素基であり、X - は弗素、塩素、臭素、ヨウ 40
素等のハロゲン元素イオンあるいは無機・有機イオンで
ある。

【0038】このような極性官能基を有する結合剤は、 磁性粉末表面への吸着性がよく、磁性粉末の凝集防止効果があり、磁性塗料中の分散性が改善されるとともに、 磁性層の耐久性が向上し電磁変換特性が向上する。また、上記磁性粉末の表面の性質との絡みで、電気抵抗低下効果への寄与があるものと考えられる。

【0039】これら結合剤は、一種単独で用いられることができるが、二種以上を併用することもできる。な

お、本発明では、上述の結合剤を用いることが要件であるが、この結合剤と従来公知の結合剤とを併用することも可能である。

【0040】この従来公知の結合剤としては、熱可塑性 ・樹脂、熱硬化性樹脂がいずれも使用可能である。

【0041】熱可塑性樹脂としては、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、ワクリル 酸エステルーアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルー塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルー塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルー塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルー塩化ビニル共重合体、メタクリル酸エステルーエナレン共重合体、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデンーアルリロニトリル共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロースがイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースグイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース)、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、ウ成ゴム等の熱可塑性樹脂等がある。

【0042】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミン樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等がある。

【0043】磁性層中におけるこれら結合剤は、上記磁性粉末100重量部に対して、1~200重量部の割合で添加されることが好ましく、より好ましくは1~50重量部とされる。この結合剤の使用量が、多すぎると相対的に磁性粉末の磁性層中に占める割合が低下し、出力の低下となり、逆に少なすぎると、磁性層の力学的強度が低下し、磁気媒体の走行耐久性が低下する。

【0044】なお、本発明では、上記結合剤を架橋硬化させるポリイソシアネートを併用することができる。このポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート、並びにその付加体、アルキレンジイソシアネート、並びにその付加体等がある。これらポリイソシアネートの上記結合剤への配合量は、上記結合剤100重量部に対して、5~80重量部、好ましくは10~50重量部である。

40 【0045】本発明においては、必要に応じて潤滑剤、 非磁性補強粒子、導電性粒子、界面活性剤などを上記磁 性層に含有させることができる。上記潤滑剤としては、 黒鉛、二硫化モリブデン、シリコーンオイル、炭素数1 0から22までの脂肪酸、ならびに、これと炭素数2か 626までのアルコールからなる脂肪酸エステル、テル ペン系化合物、ならびにこれらのオリゴマーなどある。 【0046】上記非磁性補強粒子としては、酸化アルミ ニウム、酸化クロム、炭化珪素、ダイヤモンド、ガーネ ット、エメリー、窒化ホウ素などがある。これらの粒子 50 は、上記磁性粉末100重量部に対して、20重量部、 好ましくは、10重量部以下がよい、又、平均粒径は、 1.0 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以下がよい。

【0047】上記導電性粒子としては、カーボンブラック、黒鉛、その他金属粒子などがある。上記界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性の界面活性剤がある。

【0048】非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル類、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテー 10トなどのセルロース類、ビニル系樹脂、ポリイミド類、ポリカーボネート類に代表されるような高分子材料あるいは、金属、ガラス、セラミクスなどにより形成される支持体等である。

【0049】上記非磁性支持体上に磁性層を形成するには、前記磁性層形成材料を塗料として塗布乾燥して形成されるが、この塗料化に用いられる溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロビル、乳酸エチル、酢酸エチル、酢酸プロビル、乳酸エチル、
なチレングリコールアセテート等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2ーエトキシエタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の工ーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒などが用いられる。

【0050】上記塗料作製のための分散・視練には、ロールミル、ボールミル、サンドミル、アジター、ニーダ 30 ー、エクストルーダー、ホモジナイザー、超音波分散機などが用いられる。また、このように形成された塗料を非磁性支持体上に塗布するには、グラビアコーター、ナイフコーター、ワイヤーバーコーター、ドクターブレードコーター、リバースロールコーター、ディッピングコーター、エアナイフコーター、ダイコーターなどが用い

られる。

### [0051]

【作用】本願の第1の発明においては、磁性層の構成材料である磁性粉末として使用されるコバルト変成磁性酸化鉄粉末の表面をモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種により被覆することにより、磁性層の表面電気抵抗が小さくなる。

【0052】本願の第2の発明においては、磁性層の構成材料である磁性粉末の表面をポリモリブデン酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種により被覆することにより、磁性層の表面電気抵抗が小さくなる。

【0053】また、本願の第1及び第2の発明において、結合剤として極性官能基を含有する化合物を使用することにより、上記磁性粉末への吸着性が良好となり、磁性粉末の凝集が防止される。この結果、磁性層中での上記磁性粉末の高分散性が確保される。

# [0054]

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明 するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない 20 ことはいうまでもない。

### 【0055】実施例1

91のイオン交換水中に長軸長  $0.3\mu$  m、軸比11、B E T 法による比表面積  $35m^2/g$ を有する市販のCo変成 y-Fe2O3 粉末 1 kgを分散させ、これに11のイオン 交換水に溶解させた錫酸カリウム(K2SnO3·3H2O;試薬一級)5.4g を加えて、室温で 1 時間攪拌、粒子表面に錫酸の吸着反応を行った。

【0056】なお、錫酸イオン(SnO3<sup>2+</sup>)の投入量は、酸化鉄粉に対して0.3重量%に相当する。吸着終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、錫酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。

【0057】このようにして得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は表1に示す通りである。

[0058]

【表1】

|       |              | 処理条           | <u></u>   |             | ŧ      | 分体特                   | 性         |
|-------|--------------|---------------|-----------|-------------|--------|-----------------------|-----------|
|       |              | 使用量(g)        | 7ニオン(重量%) | 珪酸処理        | 保磁力    | 飽和磁化                  | 比表面積      |
|       | · .          |               |           |             | (kA/m) | (Am <sup>2</sup> /kg) | $(m^2/g)$ |
| 実施例1  | 錫酸カリウム       | 5.4           | 0.3       | 無し          | 51.7   | 76.0                  | 35        |
| 実施例2  |              | 14.4          | 0.8       |             | 51.8   | 75.5                  | 35        |
| 実施例3  |              | 36.0          | 2         |             | 51.7   | 74.6                  | 34        |
| 実施例4  |              | 90.0          | 5         |             | 51.7   | 72.5                  | 33        |
| 実施例5  |              | 180.0         | 10        |             | 51.7   | 69.5                  | 31        |
| 実施例6  | タングステン酸ナトリウム | 4.0           | 0.3       | 無し          | 51.7   | 75.8                  | 35        |
| 実施例7  |              | 10.7          | 0.8       | İ           | 51.7   | 75.4                  | 35        |
| 実施例8  |              | 26.7          | 2         |             | 51.7   | 74.5                  | 33        |
| 実施例9  | 1            | 66.8          | 5         | 1           | 51.7   | 72.3                  | 32        |
| 実施例10 |              | 1 <u>33.5</u> | 10        | ļ. <u> </u> | 51.7   | 69.0                  | 30        |
| 奥施姆11 | モリブデン酸ナトリクム  | 4.5           | 0.3       | 無し          | 51.7   | 75.8                  | 35        |
| 実施例12 | · ·          | 12.1          | 0.8       |             | 51.7   | 75.4                  | 35        |
| 実施例13 |              | 30.2          | 2         |             | 51.7   | 74.5                  | 33        |
| 実施例14 |              | 75.6          | 5         |             | 51.7   | 72.3                  | 32        |
| 実施例15 |              | 151.2         | 10        | <u> </u>    | 51.7   | 68.9                  | 31        |
| 比较例1  |              |               |           | 無し          | 51.7   | 76.0                  | 35        |

【0059】次にサンプル粉末は、以下の組成にて常法 \*た。 に従い、結合剤、添加剤、および溶剤と混合し塗料化し\* 【0060】

<塗料組成>

磁性粉末

100重量部

ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン社製;極性基としてスルホン酸金属塩を

樹脂10-6g 当たり50当量含む)

20重量部

添加剤(カーボン)

3重量部

添加剤 (Al2 O3)

2重量部

メチルエチルケトン

27重量部

シクロヘキサノン

27重量部

【0061】上記の様に調整された塗料をPET(ポリ ※た。この結果を下記の表2に示す。 エチレンテレフタレート)フィルム上に塗布し、配向処 【0062】 理した後、乾燥、裁断してテーブ化した。そして、以上 30 【表2】

のようにして作製したサンプルテープの諸特性を測定し※

|       |        |        | - ブ特   | 性    |          |
|-------|--------|--------|--------|------|----------|
|       | 保磁力    | 飽和磁束密度 | 残留磁束密度 | 角形比  | 表面電気抵抗   |
|       | (kA/m) | (mT)   | (mT)   | (%)  | (Ohm/sq) |
| 実施例1  | 54.5   | 179    | 157    | 0.88 | 4.0E8    |
| 実施例2  | 54.5   | 177    | 156    | 0.88 | 2.5E8    |
| 実施例3  | 54.1   | 175    | 153    | 0.87 | 8.0E7    |
| 実施例4  | 53.7   | 167    | 143    | 0.86 | 2.4E7    |
| 実施例5  | 51.7   | 153    | 122    | 0.80 | 1.1E7    |
| 実施例6  | 54.5   | 182    | 158    | 0.87 | 5.0E8    |
| 実施例7  | 54.5   | 181    | 159    | 0.88 | 3.5E8    |
| 実施例8  | 54.1   | 179    | . 157  | 0.88 | 1.8E8    |
| 実施例9  | 53.3   | 166    | 143    | 0.85 | 7.0E7    |
| 実施例10 | 52.5   | 152    | 123    | 0.81 | 3.0E7    |
| 実施例11 | 54.5   | 180    | 158    | 0.88 | 4.4E8    |
| 実施例12 | 54.5   | 179    | 157    | 0.88 | 2.8E8    |
| 実施例13 | 54.1   | 177    | 154.   | 0.87 | 1.2E8    |
| 実施例14 | 53.7   | 164    | 143    | 0.87 | 4.0E7    |
| 実施例15 | 52.9   | 151.   | 124    | 0.82 | 1.5E7    |
| 比較例1  | 54.1   | 170    | 146 .  | 0.86 | 1.0E9    |

【0063】ここで、磁気特性は試料振動型磁力計(東 英工業製)で、比表面積はBET一点法(島津製作所 製) で測定した。テープ表面電気抵抗は、絶縁抵抗計 50 (横河ヒューレットパッカード社製) を用いて測定し

た。

【0064】表2に示すように、表面電気抵抗は、4.0 ×10<sup>8</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は 見られなかった。

### 【0065】実施例2~5

実施例1において、錫酸カリウムの量を表1に示す様に 増量する以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸によっ て表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、実施例1と 同様にテープ化した。錫酸イオンの量(SnO32+) は、酸化鉄に対して各々 0.8, 2, 5, 10重量%に相当す 10 【0075】なお、本実施例において使用したCo変成 る。

【0066】なお、実施例2~4において使用したCo 変成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。 そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と 同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0067】表2から明らかなように、錫酸の量を増量 するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理にお いては、1.1 ×107 と極めて低い値が得られた。又、い ずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。 【0068】実施例6

実施例1において、錫酸カリウムに代えて、タングステ ン酸ナトリウム (Na2 WO4 · 2 H2 O; 試薬一級) 4. Ogを用いた以外は、実施例1と同様に処理し、タングス テン酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た 後、実施例1と同様にテープ化した。タングステン酸イ オン (WO4, 2+) の量は、酸化鉄に対して0.3重量%に 相当する。

【0069】なお、本実施例において使用したCo変成 酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そし て、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様 30 に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0070】表2から明らかなように、表面電気抵抗 は、5.0 ×108 と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

### 【0071】実施例7~10

実施例5において、タングステン酸ナトリウムの量を表 1に示す様に増量する以外は、実施例5と同様に処理 し、タングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸 化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。 タング ステン酸イオン (WO4 2+) の量は、酸化鉄に対して各 40 々 0.8, 2, 5, 10重量%に相当する。

【0072】なお、実施例7~10において使用したC o 変成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りであ る。そして、得られたサンプルテープの諧特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記し

【0073】表2から明らかなように、タングステン酸 の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量 %処理においては、3.0 ×107 と極めて低い値が得られ た。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られ 50 なかった。

### 【0074】実施例11

実施例1において、錫酸カリウムに代えて、モリブデン 酸ナトリウム (Na2MoO4 ・2H2 O;試薬一級)4. 5gを用いた以外は、実施例1と同様に処理し、モリブデ ン酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、 実施例1と同様にテープ化した。モリブデン酸イオン (MoO4 2+) の量は、酸化鉄に対して0.3 重量%に相 当する。

12

酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りである。そし て、得られたサンプルテープの諸特性を実施例]と同様 に測定し、その結果を上記表2に併せて記した。

【0076】表2から明らかなように、表面質気抵抗 は、4.4 ×108 と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

# 【0077】 実施例12~15

実施例11において、モリブデン酸ナトリウムの量を表 1に示す様に増量する以外は、実施例11と同様に処理 20 し、モリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化 鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。モリブデ ン酸イオン (M o O4 2+) の量は、酸化鉄に対して各々 0.8、2、5、10重量%に相当する。

【0078】なお、実施例12~15において使用した Co変成酸化鉄の磁気特性は、上記表1に示す通りであ る。そして、得られたサンプルテープの詣特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表2に併せて記し た。

【0079】表2から明らかなように、モリブデン酸の 量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量% 処理においては、1.5 ×107 と極めて低い値が得られ た。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られ なかった。

# 【0080】 <u>比較例1</u>

実施例1において、錫酸カリウムを用いずに、同様の工 程を行い、実施例1と同様の組成でテープ化した。・

【0081】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁 気特性は、上記表1に示す通りである。そして、得られ たサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、 その結果を上記表2に併せて記した。

【0082】表2から明らかなように、表面電気抵抗 は、1.0 ×10g と高い値であり、帯電による集塵が原因 と思われるドロップアウトが若干観察された。

#### 【0083】実施例16

実施例1で用いたCo 変成酸化鉄1kgを 0.1Nの水酸化 ナトリウム水溶液81中に懸濁させた。この懸濁液に1 1のイオン交換水に溶解させたオルト珪酸ナトリウム

(Naz S i O4 ; 試薬一級) 31.3g を加え混合し、これ に炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以下に中和してCo 変成 酸化鉄表面に珪酸水和物 (SiO2·nH2O)を被着

-7-

させた。

【0084】次に、この珪酸水和物に被覆されたCo変成酸化鉄懸濁液に、11のイオン交換水に溶解させた錫酸カリウム 14.4gを加えて、室温で1時間攪拌、粒子表面に錫酸の被着反応を行った。錫酸イオン(Sn

O<sub>3</sub> <sup>2+</sup>) の投入量は、酸化鉄粉に対して 0.8重量%に相 当する。 : 14

\*【0085】吸着反応終了後、常法により水洗、滤別、 乾燥して、珪酸及び錫酸によって表面修飾されたCo変 成酸化鉄を得た。このようにして得られたCo変成酸化 鉄の磁気特性は表3に示す通りである。

[0086]

【表3】

|       | 処             | 理条件    |           |      | 粉体特性   |                       |           |
|-------|---------------|--------|-----------|------|--------|-----------------------|-----------|
|       |               | 使用量(g) | 7ニオン(重量%) | 珪酸処理 | 保磁力    | 飽和磁化                  | 比表面積      |
| •     |               |        |           |      | (kA/m) | (Am <sup>2</sup> /kg) | $(m^2/g)$ |
| 実施例16 | 錫酸カリウム        | 14.4   | 0.8       | 有り   | 50.9   | 75.0                  | 34        |
| 実施例17 |               | 36.0   | 2         |      | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 実施例18 |               | 180.0  | -10       |      | 50.9   | 69.1                  | 30        |
|       | タング、ステン酸ナトリウム | 10.7   | 0.8       | 有り   | 50.9   | 75.0                  | 34        |
| 実施例20 |               | 26.7   | 2         |      | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 実施例21 |               | 133.5  | 10        |      | 50.9   | 79.0                  | 30        |
|       | モリブデン酸ナトリウム   | 12.1   | 0.8       | 有り   | 50.9   | 74.9                  | 34        |
| 実施例23 |               | 30.2   | 2         |      | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 実施例24 |               | 151,2  | 10        | l    | 50.9   | 69.0                  | 30        |
| 比較例2  | _             | _      | _         | 有り   | 50.9   | 75.5                  | 34        |

【0087】続いて、このCo変成酸化鉄を用い、実施

※て測定し、この結果を下記の表4に表した。

例1と同様にしてサンプルテープを作製した。そして、 得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様にし※ [0088]

【表4】

表面電気抵抗 角形比 保磁力 飽和磁束密度 残留磁束密度 (%) (kA/m) (Ohm/sa) (mT)(mT)3.9E8 実施例16 55.7 182 162 0.89 88.0 2.3E8 55.3 180 158 実施例17 <u>0.81</u> 9,0E7 <u>実施例18</u> <u>52.5</u> <u> 153</u> <u>124</u> 55.3 181 159 0.88 5.0E8 54.9 179 155 0.87 3.1E8 施例20 52.1 153 125 0.82 2.0E8 実施例22 55.7 181 161 0.89 4.5E8 実施例23 55.3 179 158 88.0 2.5E8 152 125 52.5 0.82 1.4E8 <u>実施例24</u> 2.5E9 55.3 0.87 比較例2 174 151

20

【0089】表4に示すように、表面電気抵抗は、3.9 ×108 と適当な値となり、テーブ走行性にも何等異常は見られなかった。

【0090】実施例17、18

実施例16において、錫酸カリウムの量を表3に示す様に増量する以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸及び錫酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテーブ化した。錫酸イオンの量(SnO3<sup>2+</sup>)は、酸化鉄に対して各々2,10重量%に相当する。

【0091】なお、実施例17,18において使用した Co変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りであ る。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記し た。

【0092】表4から明らかなように、錫酸の量を増量 するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理にお いては、9.0×10<sup>7</sup>と低い値が得られた。又、いずれの 50

テープも走行性には何等問題が見られながった。

【0093】実施例19

実施例16において、錫酸カリウムに代えて、タングステン酸ナトリウム10.7g を用いた以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸及びタングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテーブ化した。タングステン酸イオン(WO42+)の量40 は、酸化鉄に対して 0.8重量%に相当する。

【0094】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの譜特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0095】表4から明らかなように、表面電気抵抗 は、5.0×10<sup>8</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

【0096】実施例20、21

実施例19において、タングステン酸ナトリウムの量を 表3に示す様に増量する以外は、実施例19と同様に処

理し、珪酸及びタングステン酸によって表面修飾された Co 変成酸化鉄を得た後、実施例 1 と同様にテープ化した。タングステン酸イオン( $WO4^{2+}$ )の量は、酸化鉄に対して各々2,10重量%に相当する。

【0097】なお、実施例20,21において使用した Co変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りであ る。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記し た。

【0098】表4から明らかなように、タングステン酸 10 の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量 %処理においては、2.0 ×10<sup>5</sup> と低い値が得られた。 又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0099】実施例22

実施例16において、錫酸カリウムに代えて、モリブデン酸ナトリウム12.1gを用いた以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。モリブデン酸イオン(MoO42+)の量は、酸20化鉄に対して0.8重量%に相当する。

【0100】なお、本実施例において使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの詣特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0101】表4から明らかなように、表面電気抵抗は、4.5 ×10<sup>8</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0102】 実施例23, 24

実施例22において、モリブデン酸ナトリウムの量を表 303に示す様に増量する以外は、実施例22と同様に処理し、珪酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテーブ化した。モリブデン酸イオン (MoO42+)の量は、酸化鉄に対して各々2、10重量%に相当する。

【0103】なお、実施例23,24において使用した Co変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りであ る。そして、得られたサンブルテーブの諸特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記し た。

【0104】表4から明らかなように、モリブデン酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、10重量%処理においては、1.4×10<sup>7</sup> と低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

# 【0105】 <u>比較例2</u>

実施例16において、錫酸カリウムを用いずに、同様の 工程を行い、珪酸のみによって表面修飾されたCo変成 酸化鉄を得た後、実施例1と同様の組成でテープ化し た

【0106】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表3に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表4に併せて記した。

【0107】表4から明らかなように、表面電気抵抗は、2.5×109 と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが多少観察された。

【0108】以上の実施例1~24から、錫酸、タングステン酸、モリブデン酸のうちの1種のアニオンによる表面修飾、叉は錫酸、タングステン酸、モリブデン酸のうちの1種と珪酸による表面修飾が、テープ表面抵抗の低減に有効であることが明らかになった。

【0109】次に、これらのアニオンは、2種以上同時に用いてもその効果が何等損なわれるものではないことを実施例によって示す。

### 【0110】実施例25

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びタングステン酸ナトリウムを各々18.0 g, 13.4 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸及びタングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン(SnO3<sup>2+</sup>)及びタングステン酸イオン(WO4<sup>2+</sup>)の量は、両方とも酸化鉄に対して1 重量%に相当する。

【0111】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、下記表5に示す通りである。

[0112]

【表5】

|       |               | 处理条4        | 件           | •    | 粉体特性   |                       |           |
|-------|---------------|-------------|-------------|------|--------|-----------------------|-----------|
|       |               | 使用量(g)      | 7ニオン(重量%)   | 珪酸処理 | 保磁力    | 飽和磁化                  | 比表面積      |
|       |               |             |             |      | (kA/m) | (Am <sup>2</sup> /kg) | $(m^2/g)$ |
| 実施例25 | SnO3+WO4      | 18+13.4     | 1+1         | 無し   | 51.7   | 74.5                  | 34        |
| 実施例26 | SnO3+MoO4     | 18+15.1     | 1+1         |      | 51.7   | 74.6                  | 34        |
| 実施例27 | WO4+MoO4      | 13.4+15.1   | 1+1         |      | 51.7   | 74.5                  | 34        |
| 実施例28 | SnO3+WO4+MoO4 | 12+8.9+10.1 | 2/3+2/3+2/3 | l    | 51.7   | 74.5                  | 34        |
| 実施例29 | SnO3+WO4      | 18+13.4     | 1+1         | 有り   | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 実施例30 | SnO3+MoO4     | 18+15.1     | 1+1         | l    | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 実施例31 | WO4+MoO4      | 13.4+15.1   | 1+1         |      | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 実施例32 | SnO3+WO4+M0O4 | 12+8.9+10.1 | 2/3+2/3+2/3 |      | 50.9   | 74.0                  | 33        |
| 比較例1  | _             | _           | _           | 無し   | 51.7   | 76.0                  | 35        |
| 比較例2  | _             | l –         | -           | 有り   | 50.9   | 75.5                  | 34        |

【0113】そして、得られたサンプルテープの諸特性 を実施例1と同様に測定し、その結果を下記表6に示し \*【0114】 【表6】

|       |        | テ      | - プ特   | 性    |          |
|-------|--------|--------|--------|------|----------|
|       | 保磁力    | 飽和磁束密度 | 残留磁束密度 | 角形比  | 表面電気抵抗   |
|       | (kA/m) | (mT)   | (mT)   | (%)  | (Ohm/sq) |
| 実施例25 | 54.1   | 176    | 153    | 0.87 | 1.1E8    |
| 実施例26 | 54.1   | 176    | 155    | 0.88 | 9.0E7    |
| 実施例27 | 54.1   | 177    | 156    | 0.88 | 1.5E8    |
| 実施例28 | 54.1   | 177    | 154    | 0.87 | 1.2E8    |
| 実施例29 | 55.0   | 180    | 158    | 0.88 | 2.6E8    |
| 実施例30 | 55.2   | 180    | 157    | 0.87 | 2.4E8    |
| 実施例31 | 55.2   | 1.79   | 158    | 0.88 | 2.8E8    |
| 突施例32 | 55.1   | 180    | 157    | 0.87 | 2.5E8    |
| 比較例1. | 54.1   | 170    | 146    | 0.86 | 1.0E9    |
| 比較例2  | 55.3   | 174    | 151    | 0.87 | 2.5E9    |

【0115】表6から明らかなように、表面電気抵抗は、1.1 ×10<sup>8</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0116】実施例26

た。・

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々 1 20 8.0 g, 15.1 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、錫酸及びモリブデン酸によって表面修飾された Co 変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン (SnO3 ²+) 及びモリブデン酸イオン (MoO4 ²+) の量は、両方とも酸化鉄に対して1 重量%に相当する。

【0117】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、9.0 ×107 と低い値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0118】実施例27

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々 13.4 g、15.1 g 同時に用いる以外は、実施例1と同様に処理し、タングステン酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテーブ化した。タングステン酸イオン(WO4<sup>2+</sup>)及びモリブデン酸イオン(MoO4<sup>2+</sup>)の量は、両方とも酸化鉄に対して1重量%に相当する。

【0119】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、1.5×10<sup>8</sup>と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0120】実施例28

実施例1において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム、タングステン酸ナトリウム及びモリ 50

ブデン酸ナトリウムを各々 12.0 g, 8.9g, 10.1 g 同時に用いる以外は、実施例 1 と同様に処理し、錫酸、タングステン酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたC o 変成酸化鉄を得た後、実施例 1 と同様にテープ化した。錫酸イオン(S n O 3  $^{2+}$ )、タングステン酸イオン(W O 4  $^{2+}$ )、モリブデン酸イオン(M o O 4  $^{2+}$ )の量は、全て酸化鉄に対して0.67重量%に相当する。

【0121】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、1.2×108と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0122】実施例29

実施例16において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びタングステン酸ナトリウムを各々18.0g, 13.4g 用いた以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸、錫酸及びタングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。錫酸イオン(SnO3<sup>2+</sup>)及びタングステン酸イオン(WO4<sup>2+</sup>)の量は、両方とも酸化鉄に対して1重量%に相当する。

【0123】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、2.6 ×108 と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0124】実施例30

実施例16において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム及びモリブデン酸ナトリウムを各々18.0g, 15.1g 同時に用いる以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸、錫酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテーブ化した。錫酸イオン(SnO3<sup>2+</sup>)及びモリブデン酸イオン(MoO4<sup>2+</sup>)の量は、両方とも酸化鉄に対

して1 重量%に相当する。

【0125】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、2.4 ×10<sup>8</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0126】実施例31

実施例16において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナト 10 リウムを各々 13.4 g、15.1 g 同時に用いる以外は、実施例16と同様に処理し、珪酸、タングステン酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテープ化した。タングステン酸イオン(WO42+)及びモリブデン酸イオン(MoO42+)の量は、両方とも酸化鉄に対して1重量%に相当する。

【0127】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定 20し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、2.8 ×108 と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0128】 実施例32

実施例16において、錫酸カリウムを単独で用いる代わりに、錫酸カリウム、タングステン酸ナトリウム及びモ\*

\*リブデン酸ナトリウムを各々 12.0 g, 8.9g, 10.1 g 同時に用いる以外は、実施例 1 6 と同様に処理し、珪酸、錫酸、タングステン酸及びモリブデン酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、実施例 1 と同様にテープ化した。錫酸イオン(SnO3 2+)、タングステン酸イオン(WO4 2+)、モリブデン酸イオン(MoO4 2+)の量は、全て酸化鉄に対して0.67重量%に相当する。

【0129】なお、本実施例で使用したCo変成酸化鉄の磁気特性は、上記表5に示す通りである。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表6に併せて記した。表6から明らかなように、表面電気抵抗は、2.5×10<sup>8</sup>と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。 【0130】次に、バインダー極性官能基の分散性及び

表面電気抵抗に対する影響を実施例にて示す。

# 【0131】実施例33

実施例3の方法で作製したサンプル、即ち錫酸2 重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6 g当たり50当量含む。

[0132]

【表7】

|       | 処                   | 理条件    |           |      | バインダー極性基種 |
|-------|---------------------|--------|-----------|------|-----------|
|       |                     | 使用量(g) | 7二オン(重量%) | 珪酸处理 |           |
| 実施例3  | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 無し   | スルホン酸金属塩  |
| 実施例8  | タング ステン酸ナトリクム       | 26.7   | 2         | 無し   |           |
| 実施例13 | モリブ デン酸ナトリウム        | 30.2   | 2<br>2    | 無し   |           |
| 実施例17 | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 有り   | - 0.6-0   |
| 実施例33 | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 無し   | 燐酸金属塩     |
| 実施例34 | タングステン酸ナトリクム        | 26.7   | 2 2       | 無し   |           |
| 実施例35 | モリフ・デン酸ナトリウム        | 30.2   | . 2       | 無し   |           |
| 実施例36 | 錫酸カリウム              | 36.0   | . 2       | 有り   |           |
| 実施例37 | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 無し   | 第3級アミン    |
| 実施例38 | タングステン酸ナトリウム        | 26.7   | 2         | 無し   |           |
|       | モリフィデン酸ナトリウム        | 30.2   | 2         | 無し   |           |
| 実施例40 | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 有リ   |           |
| 実施例41 | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 無し   | 第4級アミン    |
| 実施例42 | タングステン酸ナトリウム        | 26.7   | 2 2       | 無し   |           |
| 実施例43 | モリブデン酸ナトリウム         | 30.2   |           | 無し   |           |
| 実施例44 | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 有り   |           |
|       | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 無し   | カルボン酸     |
| 実施例46 | <b>タングステン酸ナトリウム</b> | 26.7   | 2         | 無し   |           |
| 実施例47 | モダブデン酸ナトリクム         | 30.2   | 2         | 無し   |           |
|       | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 有リ   | <u> </u>  |
| 比較例3  | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 無し   | 極性基無し     |
| 比較例4  | タング、ステン酸ナトリウム       | 26.7   | 2         | 無し   |           |
| 比较例5  | モリブデン酸ナトリクム         | 30.2   | 2         | 無し   |           |
|       | 錫酸カリウム              | 36.0   | 2         | 有り   |           |

【0133】そして、得られたサンブルテーブの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を下記表8に示した。

[0134]

【表8】

|              |        | テ      | ープ特    | 性    |                |
|--------------|--------|--------|--------|------|----------------|
|              | 保磁力    | 飽和磁束密度 | 残留磁束密度 | 角形比  | 表面電気抵抗         |
|              | (kA/m) | (mT)   | (mT)   | (%)  | (Ohm/sq)       |
| 実施例3         | 54.1   | 175    | 153    | 0.87 | 8.0E7          |
| 実施例8         | 54.1   | 179    | 157    | 0.88 | 1.8E8          |
| 実施例13        | 54.1   | 177    | 154    | 0.87 | 1.2E8          |
| 実施例17        | 55.3   | 180    | 158    | 0.88 | 2.3E8          |
| 実施例33        | 53.6   | 171    | 147    | 0.86 | 9.5E7          |
| 実施例34        | 53.5   | 169    | 142    | 0.84 | 2.5E8          |
| 実施例35        | 53.5   | 169    | 144    | 0.85 | 1.8E8          |
| <b>実施例36</b> | 54.0   | 174    | 150    | 0.86 | 4.0E8          |
| 実施例37        | 52.9   | 166    | 139    | 0.84 | 7.8E7          |
| 実施例38        | 52.8   | 165    | 137    | 0.83 | 1.4E8          |
| 実施例39        | 52.7   | 166    | 138    | 0.83 | 1.0E8          |
| 実施例40        | 53.7   | 171    | 147    | 0.86 | 1.9E8          |
| 实施例41        | 53.2   | 173    | 151    | 0.87 | 8.1E7          |
| 実施例42        | 53.0   | 171    | 147    | 0.86 | 3.0E8          |
| 実施例43        | 53.1   | 172    | 148    | 0.86 | 2.2E8          |
| 実施例44        | 53.9   | 177    | 154    | 0.87 | 2.3E8          |
| 実施例45        | 52.8   | 165    | 137    | 0.83 | 8.0E7          |
| 実施例46        | 52.7   | 163    | 134    | 0.82 | 3.3E8 .        |
| 実施例47        | 52.6   | 163    | 134    | 0.82 | 2.5 <b>E</b> 8 |
| 実施例48        | 53.5   | 170    | 146    | 0.86 | 2.5E8          |
| 比較例3         | 52.0   | 148    | 112    | 0.76 | 2.8E9          |
| 比較例4         | 52.0   | 144    | 108    | 0.75 | 8.5E9          |
| 比較例5         | 51.9   | 145    | 109    | 0.75 | 6.0E8          |
| 比较例6         | 52.1   | 150    | . 114  | 0.76 | 5.5E8          |

【0135】表8から明らかなように、表面電気抵抗は、9.5 ×10<sup>7</sup> と低い値となり、テーブ走行性にも何等 異常は見られなかった。

### 【0136】実施例34

実施例8の方法で作製したサンプル、即ちタングステン酸 2重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、実施例33と同様の燐酸金属塩含有バインダーを用いた組成で塗料化した。

【0137】そして、得られたサンプルテープの譜特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表8に示した。表8から明らかなように、表面電気抵抗は、2.5 × 108 と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0138】実施例35

実施例13の方法で作製したサンプル、即ちモリブデン酸2 重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、実施例33と同様の燐酸金属塩含有バインダーを用いた組成で塗料化した。

【0139】そして、得られたサンプルテープの諸特性 40 を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表8に示した。表8から明らかなように、表面電気抵抗は、1.8 × 108 と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0140】<u>実施例36</u>

実施例17の方法で作製したサンプル、即ち珪酸及び錫酸2 重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、実施例33と同様の燐酸金属塩含有バインダーを用いた組成で塗料化した。

【0141】そして、得られたサンプルテープの諳特性 50

を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表8に示した。表8から明らかなように、表面電気抵抗は、4.0 × 10<sup>8</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

22

# 【0142】 実施例37~40

実施例33から実施例36で用いたサンブル、即ち各々 錫酸2重量%、タングステン酸2重量%、モリブデン酸 2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の 組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第3級アミン含有バインダーを用いた以外は同一の 組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり 50当量含む。

【0143】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実施例とも適当な値となり、全てのテープにおいて走行性には何等異常が見られなかった。

#### 【0144】実施例41~44

実施例33から実施例36で用いたサンブル、即ち各々 錫酸2重量%、タングステン酸2重量%、モリブデン酸 2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の 組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第4級アミン含有バインダーを用いた以外は同一の 組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6 g当たり 50当量含む。

【0145】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実施例とも適当な値となり、全てのテーブにおいて走行性には何等異常が見られなかった。

### 【0146】実施例45~48

実施例33から実施例36で用いたサンプル、即ち各々 錫酸2重量%、タングステン酸2重量%、モリブデン酸 2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾され たCo変成酸化鉄を用い、実施例1の組成においてスル ホン酸金属塩含有バインダーに代えて、表7に示すよう にカルボン酸含有バインダーを用いた以外は同一の組成 で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6 g当たり50 当量含む。

【0147】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実 施例とも適当な値となり、全てのテープにおいて走行性 10 には何等異常が見られなかった。

### 【0148】比較例3~6

実施例33から実施例36で用いたサンプル、即ち各々 錫酸2重量%、タングステン酸2重量%、モリブデン酸 2重量%、珪酸及び錫酸2重量%によって表面修飾され たCo変成酸化鉄を用い、表7に示すように実施例1の 組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代え て、極性基を含有しないバインダーを用いた以外は同一 の組成で塗料化した。

【0149】表面電気抵抗は、表8にまとめた様に4実 20 施例とも高い値を示している。実施例と比較して分散性 が劣り角形比は低い値しか得られなかった。一部のテー プにおいては、帯電による集塵が原因と思われるドロッ プアウトが観察された。

【0150】以上の様に錫酸、タングステン酸、モリブ\*

\*デン酸またはこれらと珪酸で同時に表面修飾されたС o 変成酸化鉄に対して、極性基含有バインダーを用いるこ とによって、優れた分散性と低い表面電気抵抗の実現で きることがわかる。

### 【0151】実施例49

100mlのイオン交換水中に、モリブデン金属5gと -30%過酸化水素水20mlを投入後、24時間静置 し、ポリモリブデン酸溶液を調製した。この溶液のpH は1以下で、強酸性であった。

【0152】続いて、上記ポリモリブデン酸溶液を2. 9ml分取し、アンモニア水とイオン交換水を用いてp H=4に希釈し、約150mlのポリモリプテン酸希薄 溶液とした後、この希薄溶液に、軸比11、BET法に よる比表面積35m²/gを有する市販のCo変成y-Fe2 O3 粉末20gを分散させ、室温で1時間攪拌、粒子表 面にポリモリブデン酸の吸着反応を行った。ポリモリブ デン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子比で約0.5原 子%に相当する。

【0153】吸着終了後、常法により水洗、濾別、乾燥 して、ポリモリブデン酸によって表面修飾されたCo 変 成酸化鉄を得た。このようにして得られたCo 変成酸化 鉄の磁気特性は表りに示す通りである。

[0154] 【表 9 】

|       | シスエ・ンドバーの成、ファフ |            | <i>/ T</i> |       |        |                       |           |
|-------|----------------|------------|------------|-------|--------|-----------------------|-----------|
| 1     |                |            | <u> </u>   |       |        | 分体特                   | 性         |
|       |                | Mo or W/Fe | Si化合物      | AI化合物 | 保磁力    | 飽和磁化                  | 比表面積      |
|       |                | (原子%)      |            |       | (kA/m) | (Am <sup>2</sup> /kg) | $(m^2/g)$ |
| 実施例49 | ポリモリプデン酸       | 0.5        | 無し         | 無し    | 51.7   | 75.3                  | 34        |
| 実施例50 |                | 1          | 無し         | 無し    | 51.7   | 74.5                  | 33        |
| 実施例51 |                | 3 .        | 無し         | 無し    | 51.7   | 70.6                  | 31        |
| 実施例52 | ポリモリブデン酸       | 1          | 有り         | 無し    | 50.9   | 74.0                  | 32        |
| 実施例53 |                | 1          | 無し         | 有り    | 50.8   | 74.1                  | 32        |
| 実施例54 |                | 1          | 有り         | 有り    | 50.8   | 74.0                  | 32        |
| 実施例55 | ポ リタング ステン酸    | 0.5        | 無し         | 無し    | 51.7   | 74.6                  | 33        |
| 実施例56 |                | 1          | 無し         | 無し    | 51.7   | 73.0                  | 32        |
| 実施例57 |                | 3          | 無し         | 無し    | 51.7   | 68.5                  | 30        |
| 実施例58 | ま リタング ステン酸    | 1          | 有り         | 無し    | 50.9   | 72.5                  | 32        |
| 実施例59 |                | 1          | 無し         | 有り    | 50.8   | 72.5                  | 32        |
| 実施例60 |                | 1          | 有り         | 有り    | 50.8   | 72.5                  | 32        |
| 実施例61 | ポリモリブデン酸+      | 0.5+0.5    | 無し         | 無し    | 51.7   | 73.7                  | 33        |
| 実施例62 | ポ リタンク  ステン酸   | 0.5+0.5    | 有り         | 有り    | 50.8   | 73.3                  | 32        |
| 比較例7  | _              | 0          | 無し         | 無し    | 51.7   | 76.0                  | 35        |
| 比較例8  | <b>-</b> '     | 0          | 有り         | 無し    | 50.9   | 75.5                  | 34        |
| 比較例9  | _              | - 0        | 無し         | 有り    | 50.8   | 75.5                  | 34        |
| 比較例10 |                | 0          | 有り         | 有り    | 50.8   | 75.5                  | 34        |

【0155】次に、サンプル粉末は、以下の組成にて常 法に従い、結合剤、添加剤、および溶剤と混合し塗料化

した。

[0156]

<塗料組成>

磁性粉末

100重量部

ポリウレタン樹脂(日本ポリウレタン社製;極性基としてスルホン酸金属塩を 樹脂10-6g 当たり50当量含む)

25 添加剤(カーボン) 添加剤 (Al2 O3) メチルエチルケトン

シクロヘキサノン

3重量部 2重量部 27重量部 27重量部

26

【0157】上記の様に調整された塗料をPET (ポリ エチレンテレフタレート) フィルム上に塗布し、配向処 理した後、乾燥、裁断してテープ化した。そして、上述 のようにして作製したサンプルテープの詣特性を実施例\*

\*1と同様にして測定した。この結果を下記の表10に示

[0158] 【表10】

|       |         | <b>元</b> | - ブ特   | 性    |          |
|-------|---------|----------|--------|------|----------|
|       | 保磁力     | 飽和磁束密度   | 残留磁束密度 | 角形比  | 表面電気抵抗   |
|       | (k A/m) | (mT)     | (mT)   | (%)  | (Ohm/sq) |
| 実施例49 | 54.2    | 177      | 154    | 0.87 | 5.0E7    |
| 実施例50 | 56.0    | 177      | 156    | 0.88 | 1.2E7    |
| 実施例51 | 50.6    | 150      | 120    | 0.80 | 3.1E6 -  |
| 実施例52 | 56.2    | 178      | 155    | 0.87 | 3.3E7    |
| 実施例53 | 56.4    | 179      | 158    | 0.88 | 5.0E7    |
| 実施例54 | 56.3    | 178      | 155    | 0.87 | 3.9E7    |
| 実施例55 | 54.2    | 176      | 153    | 0.87 | 2.7E8    |
| 実施例56 | 55.8    | 173      | 151    | 0.87 | 5.9E7    |
| 実施例57 | 50.1    | 145      | 115    | 0.79 | 7.0E6    |
| 実施例58 | 55.9    | 173      | 152    | 0.88 | 7.7E7    |
| 実施例59 | 56.1    | 174      | 155    | 0.89 | 9.2E7    |
| 実施例60 | 56.1    | 174      | 153    | 0.88 | 8.5E7    |
| 実施例61 | 55.9    | 174      | 151    | 0.87 | 3.0E8    |
| 実施例62 | 56.2    | 176      | 153    | 0.87 | 6.3E7    |
| 比較例7  | 54.1    | 170      | 146    | 0.86 | 1.0E9    |
| 比較例8  | 55.3    | 174      | 151    | 0.87 | 2.5E9    |
| 比較例9  | 55.4    | 178      | 156    | 0.88 | 3.0E9    |
| 比较例10 | 55.3    | 176      | 153    | 0.87 | 2.7E9    |

【0159】表10に示すように、表面電気抵抗は、5. 0×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常 は見られなかった。

### 【0160】<u>実施例50,51</u>

実施例49において、ポリモリブデン酸の量を表8に示 す様に増量する以外は、実施例49と同様に処理し、ポ リモリブデン酸によって表面修飾されたCo 変成酸化鉄 を得た後、実施例49と同様にテープ化した。ポリモリ ブデン酸の量は、モリブデン/鉄原子比で各々1,3原 子%に相当する。

【0161】なお、実施例50,51において使用した Co変成酸化鉄の磁気特性は、上記表8に示す通りであ る。そして、得られたサンプルテープの諳特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記し

【0162】表10から明らかなように、ポリモリブデ ン酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、1 原子%処理においては1.2 ×107 、3原子%処理におい ては、3.1 ×106 と極めて低い値が得られた。又、いず れのテープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0163】実施例52

実施例49で用いたCo 変成酸化鉄20gを 0.1Nの水 酸化ナトリウム水溶液400ml中に懸濁させた。この 懸濁液に100mlのイオン交換水に溶解させたオルト 50 酸化ナトリウム水溶液400ml中に懸濁させた。この

珪酸ナトリウム (Na2 SiO4 ; 試薬一級) 0.63g を加 え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以下に中 和してCo変成酸化鉄表面に珪酸水和物(SiO2・n 30 H<sub>2</sub> O)を被着させた。

【0164】次に、別に準備した実施例50と同じポリ モリブデン酸希薄溶液150mlに上記Co 変成酸化鉄 を濾過したケーキを加え、リパルプしつつ室温で1時間 **攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の被着反応を行っ** た。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子 比で1原子%に相当する。

【0165】吸着反応終了後、常法により水洗、濾別、 乾燥して、珪酸及びポリモリブデン酸によって表面修飾 されたCo 変成酸化鉄を得た。このようにして得られた Co 変成酸化鉄の磁気特性は表 9 示す通りである。

【0166】続いて、このCo 変成酸化鉄を用い、実施 例73と同様にしてサンブルテーブを作製した。そし て、得られたサンプルテープの詣特性を実施例1と同様 にして測定し、この結果を上記表10に併せて記した。 【0167】表10に示すように、表面電気抵抗は、3. 3×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常 は見られなかった。

# 【0168】実施例53

実施例49で用いたCo 変成酸化鉄20gを 0.1Nの水

懸濁液に100mlのイオン交換水に溶解させたアルミン酸ナトリウム (NaAlOz ; 試薬一級) 0.31g を加え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以下に中和してCo変成酸化鉄表面にアルミニウム化合物を被着させた。

【0169】次に、別に準備した実施例50と同じポリモリブデン酸希薄溶液150mlに上記Co変成酸化鉄を濾過したケーキを加え、リバルプしつつ室温で1時間 攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の被着反応を行った。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子 10比で1原子%に相当する。

【0170】吸着反応終了後、常法により水洗、滤別、 乾燥して、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸に よって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。このよう にして得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は表9に示す 通りである。

【0171】続いて、このCo 変成酸化鉄を用い、実施例49と同様にしてサンブルテープを作製した。そして、得られたサンブルテープの諧特性を実施例1と同様にして測定し、この結果を上記表10に併せて記した。【0172】表10に示すように、表面電気抵抗は、5.0×107と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0173】実施例54

実施例 4 9で用いたCo 変成酸化鉄 2 0 gを 0.1 Nの水酸化ナトリウム水溶液 4 0 0 m l 中に懸濁させた。この懸濁液に 1 0 0 m l のイオン交換水に溶解させたオルト珪酸ナトリウム (NaSiO4;試薬一級) 0.32g 及びアルミン酸ナトリウム (NaAlO2;試薬一級) 0.16g を加え混合し、これに炭酸ガスを吹き込み、pH 10 以 30下に中和してCo 変成酸化鉄表面に珪酸及びアルミニウム化合物を被着させた。

【0174】次に、別に準備した実施例50と同じポリモリブデン酸希薄溶液150mlに上記Co変成酸化鉄を濾過したケーキを加え、リバルブしつつ室温で1時間 提拌、粒子表面にポリモリブデン酸の被着反応を行った。ポリモリブデン酸の投入量は、モリブデン/鉄原子比で1原子%に相当する。

【0175】吸着反応終了後、常法により水洗、滤別、 乾燥して、珪酸、アルミニウム化合物及びポリモリブデ 40 ン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。こ のようにして得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は表9 に示す通りである。

【0176】続いて、このCo 変成酸化鉄を用い、実施例49と同様にしてサンブルテープを作製した。そして、得られたサンブルテープの諧特性を実施例1と同様にして測定し、この結果を上記表10に併せて記した。【0177】表10に示すように、表面電気抵抗は、3.9×107と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

# 【0178】実施例55

100mlのイオン交換水中に、タングステン金属9.6gと30%過酸化水素水20mlを投入後、24時間静置し、ポリタングステン酸溶液を調製した。この溶液のpHは1以下で、強酸性であった。

28

【0179】続いて、上記ボリタングステン酸溶液を2.9ml分取し、アンモニア水とイオン交換水を用いてpH=4に希釈し、約150mlのポリタングステン酸希薄溶液とした後、この希薄溶液に、軸比11、BET法による比表面積35㎡/gを有する市販のCo変成γーFe2O3粉末20gを分散させ、室温で1時間提拌、粒子表面にポリタングステン酸の吸着反応を行った。ポリタングステン酸の投入量は、タングステン/鉄原子比で約0.5原子%に相当する。

【0180】吸着終了後、常法により水洗、濾別、乾燥して、ポリタングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た。このようにして得られたCo変成酸化鉄の磁気特性は上記表9に示す通りである。

【0181】次いで、このCo 変成酸化鉄を用い、上記 実施例49と同様の工程によりテーブ化し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様にして測定した。この結果を上記表10に併せて記す。

【0182】表10に示すように、表面電気抵抗は、2.7×108と適当な値となり、テープ走行性にも何等異常は見られなかった。

### 【0183】<u>実施例56,57</u>

実施例55において、ポリタングステン酸の量を表14に示す様に増量する以外は、実施例55と同様に処理し、ポリタングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例55と同様にテーブ化した。ポリタングステン酸の量は、タングステン/鉄原子比で各々1,3原子%に相当する。

【0184】なお、実施例56,57において使用した Co変成酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りであ る。そして、得られたサンプルテープの諸特性を実施例 1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記し た。

【0185】表10から明らかなように、ポリタングステン酸の量を増量するに従って表面電気抵抗は漸減し、1原子%処理においては5.9×107、3原子%処理においては、7.0×106と極めて低い値が得られた。又、いずれのテープも走行性には何等問題が見られなかった。【0186】実施例58

実施例52において、ポリモリブデン酸をポリタングステン酸に代える以外は、実施例52と同様に処理し、珪酸及びポリタングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を得た後、実施例1と同様にテーブ化した。ポリタングステン酸の量は、タングステン/鉄原子比で1原子%に相当する。

50 【0187】なお、本実施例において使用したCo変成

酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そし て、得られたサンプルテープの詰特性を実施例1と同様 に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0188】表10から明らかなように、表面電気抵抗 は、7.7 ×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

# 【0189】実施例59

実施例53において、ポリモリブデン酸をポリタングス テン酸に代える以外は、実施例53と同様に処理し、ア ルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面 10 は、各々モリブデン/鉄原子比、タングステン/鉄原子 修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、実施例53と同様 にテーブ化した。ポリタングステン酸の量は、タングス テン/鉄原子比で1原子%に相当する。

【0190】なお、本実施例において使用したCo変成 酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そし て、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様 に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0191】表10から明らかなように、表面電気抵抗 は、9.2 ×107 と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

# 【0192】実施例60

実施例54において、ポリモリブデン酸をポリタングス テン酸に代える以外は、実施例54と同様に処理し、珪 酸、アルミニウム化合物及びポリタングステン酸によっ て表面修飾されたCo 変成酸化鉄を得た後、実施例54 と同様にテープ化した。ポリタングステン酸の量は、タ ングステン/鉄原子比で1原子%に相当する。

【0193】なお、本実施例において使用したCo変成 酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そし て、得られたサンブルテープの諳特性を実施例1と同様 30 に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0194】表10から明らかなように、表面電気抵抗 は、8.5 ×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

### 【0195】実施例61

実施例49において、ポリモリブデン酸を単独で用いる 代わりに、ポリモリプデン酸とポリタングステン酸を同 時に吸着させる以外は、実施例73と同様に処理し、ポ リモリブデン酸及びポリタングステン酸によって表面修 飾されたCo変成酸化鉄を得た。ポリモリブデン酸及び 40 ポリタングステン酸の量は、各々モリブデン/鉄原子・ 比、タングステン/鉄原子比で0.5原子%に相当す る。

【0196】なお、得られたCo変成酸化鉄の磁気特性 は、上記表9に示す通りである。

【0197】続いて、このCo変成酸化鉄を用い、上記 実施例49と同様の工程によりテープ化し、得られたサ ンプルテープの諸特性を実施例1と同様にして測定し た。この結果を上記表10に併せて記す。

【0198】表10から明らかなように、表面電気抵抗 50 て、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様

は、3.0 ×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何 等異常は見られなかった。

# 【0199】 実施例62

実施例54において、ポリモリブデン酸を単独で用いる 代わりに、ポリモリブデン酸とポリタングステン酸を同 時に吸着させる以外は、実施例54と同様に処理し、珪 酸、アルミニウム化合物、ポリモリブデン酸及びポリタ ングステン酸によって表面修飾されたCo変成酸化鉄を 得た。ポリモリブデン酸及びポリタングステン酸の量

比で0.5原子%に相当する。

【0200】なお、得られたじo変成酸化鉄の磁気特性 は、上記表9に示す通りである。

【0201】続いて、このCo変成酸化鉄を用い、上記 実施例54と同様の工程によりテープ化し、得られたサ ンプルテープの諸特性を実施例1と同様にして測定し た。この結果を上記表10に併せて記す。

【0202】表10から明らかなように、表面電気抵抗 は、6.3 ×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性にも何 20 等異常は見られなかった。

### 【0203】比較例7

実施例49において、ポリモリブデン酸希薄溶液の代わ りにイオン交換水でpH=4に調製した塩酸溶液を用い て、同様の工程を行い、実施例49と同様の組成でテー プ化した。

【0204】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁 気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られ たサンプルテープの諳特性を実施例1と同様に測定し、 その結果を上記表10に併せて記した。

【0205】表10から明らかなように、表面電気抵抗 は、1.0 ×10<sup>9</sup> と高い値であり、帯電による集塵が原因 と思われるドロップアウトが若干観察された。

#### 【0206】比較例8

実施例52と同様にCo 変成酸化鉄表面に珪酸水和物を 被着させた後、ポリモリブデン酸の吸着反応を行わず に、実施例49と同様の組成でテープ化した。

【0207】なお、ここで使用したCo変成酸化鉄の磁 気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られ たサンプルテープの詣特性を実施例1と同様に測定し、 その結果を上記表10に併せて記した。

【0208】表9から明らかなように、表面電気抵抗 は、2.5 ×10°と高い値であり、帯電による集塵が原因 と思われるドロップアウトが若干観察された。

# 【0209】比較例9

実施例53と同様にCo 変成酸化鉄表面にアルミニウム 化合物を被着させた後、ポリモリブデン酸の吸着反応を 行わずに、実施例49と同様の組成でテープ化した。

【0210】なお、本実施例において使用したCo変成 酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そし

に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0211】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、3.0×10<sup>9</sup> と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

### 【0212】比較例10

実施例54と同様にCo変成酸化鉄表面に珪酸及びアルミニウム化合物を被着させた後、ポリモリブデン酸の吸着反応を行わずに、実施例49と同様の組成でテーブ化した。

【0213】なお、本実施例において使用したCo変成 10 酸化鉄の磁気特性は、上記表9に示す通りである。そして、得られたサンブルテーブの諧特性を実施例1と同様に測定し、その結果を上記表10に併せて記した。

【0214】表10から明らかなように、表面電気抵抗は、2.7×10°と高い値であり、帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

# 【0215】実施例63

実施例49と同様の手順で作製したポリモリブデン酸溶液2.9mlを分取し、アンモニア水と十分に脱酸素し\*

\*たイオン交換水を用いてpH=4に希釈し、約150m 1のポリモリブデン酸希釈溶液とした後、この希釈溶液 に、軸比12、BET法による比表面積52m²/gを有す る磁気記録媒体用金属粉末20gを分散させ、室温で1 時間攪拌、粒子表面にポリモリブデン酸の吸着反応を行った。

【0216】ここで用いた金属粉末は、オルト珪酸ナトリウム(Na2 SiO4 ; 試薬一級)0.32g及びアルミン酸ナトリウム(NaAlO2 ; 試薬一級)0.16gを溶解した溶液中に含水酸化鉄を分散した懸濁液を、アンモニア水でpH=9に調整し、含水酸化鉄表面に珪酸及びアルミニウム化合物を形成後、濾過、乾燥したケーキを、700℃で焼成し、更に101/分の水素流量下、500℃で2時間還元して得られたものである。

【0217】このようにして得られた金属粉末の磁気特性は表11に示す通りである。

[0218]

【表11】

|       |             | 処 理 条 (    | 4     |       | *      | 分体特                   | 性         |
|-------|-------------|------------|-------|-------|--------|-----------------------|-----------|
|       |             | Mo or W/Fe | Si化合物 | AI化合物 | 保磁力    | 飽和磁化                  | 比表面積      |
|       |             | (原子%)      |       |       | (kA/m) | (Am <sup>2</sup> /kg) | $(m^2/g)$ |
|       | ポリモリアデン酸    | 0.3        | 有り    | 有り    | 117.8  | 126                   | 53        |
| 実施例64 |             | 0.7        | 有り    | 有り    | 117.8  | 125                   | 52        |
| 実施例65 |             | 2.5        | 有り    | 有り    | 117.8  | 121                   | 50        |
| 実施例66 | ポリモリブデン酸    | 0.7        | 有り    | 無し    | 116.2  | 128                   | 51        |
| 実施例67 |             | 0.7        | 無し    | 有り    | 115.4  | 123                   | 53        |
|       | ず リタング ステン酸 | 0.3        | 有り    | 有り    | 117.8  | 125                   | 52        |
| 実施例69 |             | 0.7        | 有り    | 有り    | 117.8  | 123                   | 51        |
| 実施例70 |             | 2.5        | 有り    | 有リ    | 117.8  | 117                   | 49        |
|       | ポ リタング ステン酸 | • 0.7      | 有り    | 無し    | 116.2  | 126                   | 50        |
| 実施例72 |             | 0.7        | 無し    | 有り    | 115.4  | 122                   | _52       |
| 実施例73 | ポリモリブデン酸+   | 0.35+0.35  | 有り    | 有り    | 117.8  | 124                   | 52        |
|       | ポ リタンク・ステン酸 |            |       |       |        |                       |           |
| 比較例11 | _           | 0          | 有り    | 無し    | 116.2  | 130                   | 53        |
| 比較例12 |             | 0          | 無し    | 有り    | 115.4  | 125                   | 55        |
| 比較例13 |             | 0          | 有り    | 有り    | 117.8  | 127                   | 54        |

【0219】以上のようにして作製した珪酸、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾されたサンブル粉末は、溶媒を水からアセトンに置換し、1mmHgの真空下、12時間の真空乾燥を行った後、空 40気中に取り出し、実施例73と同様の組成にてテーブ化した。 養光X線測定からモリブデン量は、モリブデン/

鉄原子比で約0.3原子%であった。

【0220】続いて、得られたサンプルテープの諸特性 を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に記し た。

[0221]

【表12】

243

【0222】表12から明らかなように、表面電気抵抗は7.5×10<sup>7</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

120.2

121.8

270

279

比較例12

比較例13

### 【0223】実施例64,65

実施例63において、モリブデン量を表11に示すよう 20 に増量する以外は、実施例63と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面 修飾された金属粉末を得た後、実施例63と同様にしてテーブ化した。 簽光X線測定からモリブデン量は、モリブデン/鉄原子比で各々0.7、2.5原子%であった。

【0224】続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗はそれぞれ2.1×10<sup>7</sup>、7.3×10<sup>6</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0225】実施例66

実施例64において、アルミン酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例64と同様に処理し、珪酸及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例64と同様にしてテーブ化した。

【0226】続いて、得られたサンブルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は1.8×10<sup>7</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

#### 【0227】実施例67

実施例64において、オルト珪酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例64と同様に処理し、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例64と同様にしてテープ化した。

【0228】続いて、得られたサンブルテーブの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は3.

0 ×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

4.0E9

3.3E9

34

# 【0229】実施例68

0.86

0.87

実施例63で用いた金属粉末を、実施例55と同様の手 順で作製したポリタングステン酸希薄溶液中に分散し、 珪酸、アルミニウム化合物及びポリタングクテン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例63と同様にしてテープ化した。

【0230】続いて、得られたサンブルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は4.1×10<sup>8</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

# 【0231】 実施例69,70

実施例68において、タングステン量を表11に示すように増量する以外は、実施例68と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例68と同様にしてテープ化した。螢光X線測定からタングステン量は、タングステン/鉄原子比で各々0.7、2.5原子%であった。

【0232】続いて、得られたサンブルテーブの語特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗はそれぞれ8.1×10<sup>7</sup>、1.1×10<sup>7</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0233】実施例71

実施例69において、アルミン酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例69と同様に処理し、珪酸及びポリタングステン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例69と同様にしてテープ化した。

【0234】 続いて、得られたサンプルテープの諸特性 を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて 記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は6. 501×10<sup>7</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問 題が見られなかった。

# 【0235】実施例72

実施例69において、オルト珪酸ナトリウムを使用しないこと以外は実施例69と同様に処理し、アルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾された金属粉末を得た後、実施例69と同様にしてテープ化した。

【0236】続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は8  $\times 10^7$  と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

### 【0237】 実施例73

実施例63において、ポリモリブデン酸を単独で用いる 代わりに、ポリモリブデン酸とポリタングステン酸を実 施例63の半量を同時に吸着させる以外は、実施例63 と同様に処理し、珪酸、アルミニウム化合物、ポリモリ ブデン酸及びポリタングステン酸によって表面修飾され た金属粉末を得た後、実施例63と同様にしてテーブ化 した。螢光X線測定からモリブデン量、タングステン量 20 は、それぞれモリブデン/鉄原子比、タングステン/鉄 原子比で0.35、0.35原子%であった。

【0238】続いて、得られたサンプルテープの譜特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は4.6×10<sup>7</sup>と適当な値となり、テープも走行性には何等問題が見られなかった。

# 【0239】比較例11

実施例66で用いた珪酸によって表面修飾された金属粉末を、ポリモリブデン酸で処理せずに、実施例66と同 30 様にしてテーブ化した。

【0240】続いて、得られたサンブルテープの諸特性

36

を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は3.0 $\times$ 10°と高い値となり、帯電による集塵が原因を思われるドロップアウトが若干観察された。

### 【0241】比較例12

実施例67で用いたアルミニウム化合物によって表面修 筋された金属粉末を、ポリモリブデン酸で処理せずに、 実施例67と同様にしてテープ化した。

【0242】続いて、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は4.0×10°と高い値となり、帯電による集塵が原因を思われるドロップアウトが若干観察された。

### 【0243】比較例13

実施例63で用いた珪素化合物及びアルミニウム化合物によって表面修飾された金属粉末を、ポリモリブデン酸で処理せずに、実施例63と同様にしてテーブ化した。【0244】続いて、得られたサンブルテーブの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表12に併せて記した。表12から明らかなように、表面電気抵抗は3.3×10°と高い値となり、帯電による集塵が原因を思われるドロップアウトが若干観察された。

### 【0245】実施例74

実施例50で作製したサンプル、即ちポリモリブデン酸によって表面修飾されたCo変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた(表13参照)以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり50当量含む。

[0246]

【表13】

|           |                     | 37       |            |             |           |          | _          |            |             |          |       |            |         |        |            |       |             |          |            |            |             | 38         |            |            | _,    |
|-----------|---------------------|----------|------------|-------------|-----------|----------|------------|------------|-------------|----------|-------|------------|---------|--------|------------|-------|-------------|----------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|-------|
| バインダー極性基価 |                     | スルホン酸金属塩 |            |             |           | 模酸金属植    |            |            |             | 第3核アニン   |       |            |         | 第4級アニン |            |       |             | カルボン数    |            |            |             | 極性基なし      |            |            |       |
|           | AI化合物               | 無し       | 有り         |             | 有り        | 無つ       | 有り         | 無つ         | 有り          | 無つ       | 有り    | 無つ         | 有り      | 無つ     | 有り         | 無っ    | 有り          | 無って      | 有り         | 無って        | 有り          | 無つ         | 有り         | 無って        | 有り    |
| #         | Si化合物               |          | 有り         | 無っ          | 有り        | 無し       | 有り         | 無っ         | 有り          | 無つ       | 有り    | 無つ         | 有り      | 無し     | 有り         | 無って   | 有り          | 無つ       | 有り         | 無っ         | 有り          | 無つ         | 有り         | 無つ         | 有り    |
| 処理条件      | Mo or W/Fe<br>(原子%) | -        | _          | -           | •         |          | -          |            | •           | 1        | -     | -          | -       | 1      | _          | -     | •           |          | -          |            | 1           | ı          | <b>,</b> - | <b></b>    | -     |
|           |                     | in       | ポ リモリブデ ン酸 | ボ リタング ステン酸 | ボリケング、ホン酸 | ボリモリブデン酸 | 木 リモリブ・デン酸 | ボリタング、ステン酸 | ボーリシング、ステン酸 | ポリモリアデン酸 | _     | ボリケング ステン酸 | 1975 37 | JE17"  | ボ リモリブ デン酸 | 1977  | ボーリタング ステン酸 | ボリモリブデン酸 | 本 リモリブ・デン酸 | ボリタング、ステン数 | 木 リタング・ステン酸 | * リモリフ・デン酸 | 儿儿,        | ボリタング ステン酸 | 1979  |
|           |                     | 実施例50    | 史施例54      | 実施例56       |           | 実施例74    | 実施例75      | 実施例76      | 実施例77       | 実施例78    | 実施例79 | 実施例80      | 実施例81   | 実施例82  | 実施例83      | 実施例84 | 実施例85       | 実施例86    | 実施例87      | 夹拖倒88      | 実施例89       | 比較例14      | 比較例15      | 比較例16      | 比較例17 |

【0247】続いて、実施例50と同様にしてサンブル [0248] 【表14】 テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表14に記した。 40

|              |        |        |        |      | 40             |  |  |  |  |
|--------------|--------|--------|--------|------|----------------|--|--|--|--|
|              | テープ特性  |        |        |      |                |  |  |  |  |
|              | 保磁力    | 飽和磁束密度 | 残留磁束密度 | 角形比  | 表面電気抵抗         |  |  |  |  |
|              | (kA/m) | (mT)   | (mT)   | (%)  | (Ohm/sq)       |  |  |  |  |
| 実施例50        | 56.0   | 177    | 156    | 0.88 | 1.2E7          |  |  |  |  |
| 実施例54        | 56.4   | 178    | 155    | 0.87 | 3.9E7          |  |  |  |  |
| 実施例56        | 55.8   | 173    | 151    | 0.87 | 5.9E7          |  |  |  |  |
| 実施例60        | 56.1   | 174    | 153    | 0.88 | 8.5E7          |  |  |  |  |
| 実施例74        | 55.8   | 173    | 149    | C.86 | 2.0E7          |  |  |  |  |
| 実施例75        | 56.0   | 174    | 150    | 0.86 | 5.5E7          |  |  |  |  |
| 実施例76        | 55.5   | 170    | 145    | 0.85 | 8.2E7          |  |  |  |  |
| 実施例77        | 55.7   | 171    | 147    | 0.86 | 1.1E8          |  |  |  |  |
| 実施例78        | 53.8   | 170    | 143    | 0.84 | 1.8E7          |  |  |  |  |
| 実施例79        | 54.1   | 171    | 145    | 0.85 | 5.0 <b>E</b> 7 |  |  |  |  |
| 実施例80        | 53.8   | 168    | 141    | 0.84 | 7.5E7          |  |  |  |  |
| <u>実施例81</u> | 54.0   | 170    | 145    | 0.85 | 9,8E7          |  |  |  |  |
| 実施例82        | 54.2   | 174    | . 150  | 0.86 | 2.0E7          |  |  |  |  |
| 実施例83        | 54.4   | 175    | 153    | 0.87 | 5.1E7          |  |  |  |  |
| 実施例84        | 54.1   | 172    | 150    | 0.86 | 8.0E7          |  |  |  |  |
| 実施例85        |        | 173    | 149    | 0.86 | 1.0E8          |  |  |  |  |
| 実施例86        |        | 168    | 139    | 0.83 | 2.1 <b>E7</b>  |  |  |  |  |
| 実施例87        | 53.8   | 170    | 143    | 0.84 | 5.5E7          |  |  |  |  |
| 実施例88        |        | 167    | 137    | 0.82 | 8.0E7          |  |  |  |  |
| 実施例89        |        | 169    | 140    | 0.83 | 1.2E8          |  |  |  |  |
| 比較例14        | 50.8   | 145    | 109    | 0.75 | 2.4E9          |  |  |  |  |
| 比較例15        |        | 149    | 113    | 0.76 | 4.8E9          |  |  |  |  |
| 比較例16        |        | 144    | 108    | 0.75 | 8.0E9          |  |  |  |  |
| 比较例17        | 51.3   | 147    | 112    | 0.76 | 8.8E9          |  |  |  |  |

【0249】表14から明らかなように、表面電気抵抗 は $2.0 \times 10^7$  と適当な値となり、テープ走行性に何等異 常は見られなかった。

### 【0250】実施例75

実施例54で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アル ミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾 されたCo変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成に おいてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸 金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗 料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり5.0当 量含む。

【0251】続いて、実施例54と同様にしてサンプル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記し た。表14から明らかなように、表面電気抵抗は5.5× 107 と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見ら れなかった。

#### 【0252】実施例76

実施例56で作製したサンプル、即ちポリタングステン 酸によって表面修飾されたCo変成磁性酸化鉄を用い、 実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バイン ダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外 は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂1 ·0~6 g当たり50当量含む。

【0253】続いて、実施例56と同様にしてサンブル テープを作製し、得られたサンプルテープの諳特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記し た。表14から明らかなように、表面電気抵抗は8.2 ×

れなかった。

# 【0254】実施例77

実施例60で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アル ミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修 飾されたCo変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成 においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐 酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で 塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり50 30 当量含む。

【0255】続いて、実施例60と同様にしてサンブル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記し た。表14から明らかなように、表面電気抵抗は5.5× 107 と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見ら れなかった。

### 【0256】実施例78~81

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリ ブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリ 40 モリプデン酸、ポリタングステン酸、珪素化合物及びア ルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面 修飾されたCo変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組 成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、 第3級アミン含有パインダーを用いた以外は、同一の組 成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂 1 0-6 g 当たり

【0257】続いて、実施例74と同様にしてサンプル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記し 107 と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見ら 50 た。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれ、 も適当な値となり、全てのサンプルテープにおいてテープ走行性に何等異常は見られなかった。

### 【0258】実施例82~85

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリプデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ボリタングステン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾されたCo変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、第4級アミン含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり50当量含む。

【0259】続いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも適当な値となり、全てのサンプルテープにおいてテープ走行性に何等異常は見られなかった。

### 【0260】実施例86~89

実施例74~77で用いたサンプル、即ち各々ポリモリ 20 プデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ボリタングステン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾されたCo変成磁性酸化鉄を用い、実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、カルボン酸含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり50当量含む。

【0261】続いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 30 施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記し\*

\*た。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれ も適当な値となり、全てのサンプルテープにおいてテー プ走行性に何等異常は見られなかった。

42

### 【0262】比較例14~17

実施例 7 4 ~ 7 7 で用いたサンプル、即ち各々ポリモリブデン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、ボリタングステン酸、珪素化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修飾された C o 変成磁性酸化鉄を用い、実施例 4 9 の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、極性基を有しないバインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。

【0263】続いて、実施例74と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表14に併せて記した。表14から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも高い値となった。また、本実施例と比較して分散性がかなり劣り、角形比は低い値しか得られなかった。更に、全ての比較テープにおいて帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

# 【0264】実施例90

実施例64で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アルミニウム化合物及びポリモリブデン酸によって表面修飾された金属粉末を用い、表5に示すように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当たり50当量含む。

[0265]

【表15】

|       |             | 処理条件                | <b>4</b> |       | バインダー極性基種 |
|-------|-------------|---------------------|----------|-------|-----------|
|       |             | Mo or W/Fe<br>(原子%) | Si化合物    | Ai化合物 |           |
| 実施例64 | ポリモリブ・デン酸   | 0.7                 | 有り       | 有り    | スルホン酸金属塩  |
| 実施例69 | ポリタング・ステン酸  | 0.7                 | 有り       | 有り    |           |
| 実施例90 | ポリモリア デン酸   | 0.7                 | 有り       | 有り    | 燐酸金属塩     |
| 実施例91 | ポリタング ステン酸  | 0.7                 | 有り       | 有り    |           |
| 実施例92 | ポリモリブ デン酸   | 0.7                 | 有り       | 有り    | 第3級アミン    |
| 実施例93 | ポリタング ステン酸  | 0.7                 | 有り       | 有り    |           |
| 実施例94 | ポ リモリブ デ ン酸 | 0.7                 | 有り       | 有り    | 第4級アミン    |
| 実施例95 | ポ リタング ステン酸 | 0.7                 | 有り       | 有り    |           |
| 実施例96 | ポリモリブ デン酸   | 0.7                 | 有り       | 有り    | カルボン酸     |
| 実施例97 | ポリタング ステン酸  | 0.7                 | 有り       | 有り    |           |
| 比較例18 | ポ リモリブ デ ン酸 | 0.7                 | 有り       | 有り    | 極性基なし     |
| 比較例19 | ポ リタング ステン酸 | 0.7                 | 有り       | 有り    |           |

【0266】続いて、実施例64と同様にしてサンプルテープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実施例1と同様に測定し、その結果を表16に記した。

[0267]

【表16】

217

213

172

166

278

273

273

267

267

264

272

270

262

260

233

228

実施例64

実施例69

実施例90

<u>実施例91</u>

実施例92

実施例93

実施例94

実施例95

実施例96

実施例97

比較例18

比較例19

保磁力

(kA/m)

122.5

122.3

122.0

121.6

119.7

119.0

120.2

119.8

119.1

118.1

117.5

<u>116.6</u>

0.85

0.83

0.82

0.74

0.73

【0268】表16から明らかなように、表面電気抵抗 は2.7 ×10<sup>7</sup> と適当な値となり、テープ走行性に何等異 常は見られなかった。

# 【0269】実施例91

実施例69で作製したサンプル、即ち珪素化合物、アル ミニウム化合物及びポリタングステン酸によって表面修 節された金属粉末を用い、表15に示すように実施例4 9の組成においてスルホン酸金属塩含有バインダーに代。 えて、燐酸金属塩含有バインダーを用いた以外は、同一 の組成で塗料化した。極性基含有量は、樹脂10-6g当 たり50当量含む。

【0270】続いて、実施例69と同様にしてサンプル - テープを作製し、得られたサンプルテープの詣特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記し た。表14から明らかなように、表面電気抵抗は9.5 × 107 と適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見ら れなかった。

# 【0271】 実施例92, 93

実施例90、91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合 物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素 化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸 によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示す ように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有 バインダーに代えて、第3級アミン含有パインダーを用 いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量 は、樹脂10-6g当たり50当量含む。

【0272】続いて、実施例90と同様にしてサンプル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記し た。表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれ も適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られな かった。

# 【0273】<u>実施例94,95</u>

実施例90,91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合 物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素 化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸 によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示す 50

ように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有 バインダーに代えて、第4級アミン含有バインダーを用 いた以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量 は、樹脂10-6g当たり50当量含む。

9.3E7

2.6E7

9.1E7

5.0E9

7.2E9

44

【0274】続いて、実施例90と同様にしてサンブル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記し た。表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれ も適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られな かった。

#### 【0275】実施例96,97

実施例90,91で用いたサンプル、即ち各々珪素化合 物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素 化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸 によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示す ように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有 30 バインダーに代えて、カルボン酸含有バインダーを用い た以外は、同一の組成で塗料化した。極性基含有量は、 樹脂 1 0-6 g 当たり 5 0 当量含む。

【0276】続いて、実施例90と同様にしてサンプル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記し た。表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれ も適当な値となり、テープ走行性に何等異常は見られな かった。

### 【0277】比較例<u>1</u>8,<u>19</u>

実施例90,91で用いたサンブル、即ち各々珪素化合 物及びアルミニウム化合物及びポリモリブデン酸、珪素 化合物及びアルミニウム化合物及びポリタングステン酸 によって表面修飾された金属粉末を用い、表15に示す ように実施例49の組成においてスルホン酸金属塩含有 パインダーに代えて、極性基を有しないパインダーを用 いた以外は、同一の組成で塗料化した。

【0278】続いて、実施例90と同様にしてサンプル テープを作製し、得られたサンプルテープの諸特性を実 施例1と同様に測定し、その結果を表16に併せて記し た。

【0279】表16から明らかなように、表面電気抵抗はいずれも高い値となった。また、本実施例と比較して分散性がかなり劣り、角形比は低い値しか得られなかった。更に、全ての比較テープにおいて帯電による集塵が原因と思われるドロップアウトが若干観察された。

が判った。

# [0281]

FΙ

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明においては、磁性粉末の表面をモリブデン酸、タングステン酸、錫酸の少なくとも1種、或いはポリモリブデン酸、ポリタングステン酸の少なくとも1種により表面修飾しているので、磁性層表面の比抵抗を十分に低く保つことができる。従って、本発明の磁気記録媒体では、ドロップアウト等の発生が少なく、高い信頼性を確保することが可能である。

46

フロントページの続き

(51) Int.Cl.6

識別記号 庁内整理番号

. .

技術表示箇所

// C01G 49/00

Ε.

(72)発明者 渡辺 勝子

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 日隈 弘一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内